

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-155608

(43)Date of publication of application : 20.06.1995

(51)Int.Cl.

B01J 27/20

C01B 31/08

C02F 1/58

(21)Application number : 05-309384

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 09.12.1993

(72)Inventor : TSUJI TOMOJI

## (54) PRODUCTION OF HIGH CAPACITY CARBON MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a high capacity carbon material showing high decomposition properties to inorg. and org. substances such as hydrogen peroxide, hydrazine or the like by subjecting a carbonaceous material containing at least a predetermined amt. of oxygen to heat treatment in an oxidizable gas atmosphere.

**CONSTITUTION:** A high capacity carbon material is produced by subjecting a carbonaceous material containing at least 4wt.% of oxygen to heat treatment in an oxidizable gas atmosphere. In the heat treatment of the carbonaceous material in the oxidizable gas atmosphere, it is extremely important that the carbonaceous material contains 4wt.% or more of oxygen in order to produce a highly active carbon material. Even when a carbonaceous material with oxygen content of below 4wt.% is heat-treated in the oxidizable gas atmosphere, the highly active carbon material having decomposition capacity to COD source water quality is not obtained. Therefore, the carbonaceous material with oxygen content of below 4wt.% is subjected to oxidizing treatment to be enhanced to at least 4wt.% in oxygen content before heat treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3539434

[Date of registration] 02.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-155608

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

B01J 27/20

M 9342-4G

C01B 31/08

A

C02F 1/58

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平5-309384

(22) 出願日

平成5年(1993)12月9日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 辻 智次

新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱

瓦斯化学株式会社新潟研究所内

(54) 【発明の名称】 高性能炭素材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は高比表面積を有する高性能な炭素材料を提供するものである。

【構成】 酸素を少なくとも4重量%含有する炭素質材料を酸化性ガス雰囲気下で加熱処理する。

【効果】 本発明の炭素材料は高比表面積を有し、CO D源物質に対して特に優れた分解性能を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を少なくとも4重量%含有する炭素質材料を酸化性ガス雰囲気下で加熱処理することを特徴とする高性能炭素材料の製造方法。

【請求項2】 炭素質材料を酸化処理し酸素を少なくとも4重量%含有させた炭素質材料を、酸化性ガス雰囲気下で加熱処理することを特徴とする高性能炭素材料の製造方法。

【請求項3】 硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ギ酸、酢酸または酸化性ガスから選ばれた少なくとも1種により酸化処理を行うことを特徴とする請求項2記載の高性能炭素材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、COD源物質に対して高い分解能を有し、高比表面積を有する高性能炭素材料の製造方法に関する。本発明の炭素材料は、COD源物質に対して高い分解能を有し、例えば過酸化水素、ヒトラジン等の無機物質または排水中に含有する有機物質に対して極めて優れた分解活性を有することからこれらCOD源物質の分解触媒として有用なものである。

## 【0002】

【従来技術】一般に活性炭は、炭化水素の分別、工業ガスの精製、食品工業、化学工業における液相精製、水処理剤等の他に、空気分子ふるい材、貴金属塩溶液からの貴金属回収等の吸着の他に、触媒の担体として、またCOD源物質の分解触媒等として広く利用されている。

【0003】通常、これらの活性炭はヤシガラ、木材、石炭、石炭および石油コークス、有機性樹脂等を原料にして炭化後、酸化性ガスと接触反応させて微細な細孔を形成させるガス賦活法、あるいは上記のような原料からの炭素材料に塩化亜鉛、酸、アルカリ蒸気等の薬品を含ませて不活性ガス中で加熱して薬品の脱水および酸化反応により微細な細孔を形成させる薬品賦活法等が広く知られている。(例えば、特公昭62-61529号公報、米国特許第3624004号明細書、米国特許第3642657号明細書、米国特許第3833514号明細書、特開平1-230414号公報、特開平2-97414号公報)また、近年蛋白質または蛋白質含有汚泥もしくは廃棄物質を炭化し、賦活して得られる活性炭が開発されている(特開平5-811号公報)。

【0004】例えば、過酸化水素、ヒトラジン等の無機物質あるいは有機物質を含有する廃液をそのまま排出した場合COD源となるばかりではなく、廃水処理時、生物活性汚泥処理装置に混入した場合、過酸化水素含有排水の場合は分解にともなって発生する酸素ガスが懸濁物を浮上させ、処理水の水質悪化の原因となるなど種々のトラブルの原因となる。そこで、これらの廃液は、予め分解処理して排出する必要がある、その分解方法として活性炭を利用する方法がある。

【0005】現在、過酸化水素分解能を有する市販の活性炭としては、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の比表面積を有する活性炭が知られている。しかしながら、このような市販の活性炭は、過酸化水素の分解活性が必ずしも充分でなく、触媒寿命も短かく工業的に利用するには十分とはいえないものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来公知の活性炭は、いずれも過酸化水素に対する分解能が小さく、またそれらの製造に際しては一般にアルカリ蒸気を使用されるため腐食性の問題がある。

【0007】また、特開平5-811号公報に示される高活性な過酸化水素分解触媒は、かなり高い過酸化水素分解能を有するが、これは、原料として蛋白質含有の汚泥もしくは廃棄物質が用いられるため、製造時に臭気が発生する難点がある。

【0008】本発明は、このような従来方法に認められる種々の問題点を解決し、過酸化水素、ヒトラジン等の無機物質および有機物質に対して高い分解性能を示す高性能炭素材料、およびその製造方法を提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、COD源物質に対する分解活性が高く触媒寿命も充分な炭素材料につき鋭意研究を重ねた結果、炭素質材料中の含有酸素量が活性に関係があり、一定量以上の酸素を含有する炭素材料を加熱処理することによって高比表面積で過酸化水素等の無機物質および有機物質に対する分解性能に優れた高活性な炭素材料が得られることを見出し本発明を為した。

【0010】すなわち、本発明は、酸素を少なくとも4重量%含有する炭素質材料を酸化性ガス雰囲気下で加熱処理するか、炭素質材料を酸化処理して少なくとも4重量%の酸素を含有させたのち酸化性ガス雰囲気下で加熱処理することを特徴とする炭素材料の製造方法に関する。

【0011】本発明における原料の炭素質材料としては、ヤシガラ、麦ガラ、もみがら、のこくず、木材、及び、パルプ廃液などの植物系の炭化物または炭素材料、および石炭、石油、それらのコークス、並びにピッチなどの重質炭素系炭化物または炭素材料が例示される。

【0012】本発明においては、これらの原料炭素質材料の形状は、特に制限がなく、粉末状、破碎状、顆粒状、および、円柱状のいずれでも使用できる。また、粒度は、1~300メッシュの範囲で粗粒または細粒のいずれも使用できるが粒度が小さいほど、酸化性ガス雰囲気下で加熱処理する賦活の時間を短くすることができるので好ましい。しかしながら、粒度が大きくても加熱処理時間を充分長くすれば、高活性な炭素材料を得ることができる。これらの炭素質材料は、そのまま使用することができるが、水による煮沸処理を行って吸着されている

物質および溶質物質を除去して用いることが好ましい。本発明は、原料の形状を維持したままで目的とする炭素材料が得られるため、必ずしも成型する必要がなく、工業的に有利な製造方法である。

【0013】本発明においては、酸化性ガス雰囲気下での加熱処理に当たって炭素質材料が4重量%以上の酸素を含有しているものであることが高活性な炭素材料とする上で極めて重要である。通常、市販の炭素質材料は特別な処理が施されたもの以外は酸素含有量は4重量%未満のものが一般的である。このような酸素含有量が低い炭素質材料では、酸化性ガス雰囲気下に加熱処理をしてもCOD源物質に対する分解性能の高い高活性な炭素材料を得ることができない。従って、酸素含有量が4重量%未満の炭素質材料については、酸化処理し、少なくとも4重量%の酸素を含有させた後、加熱処理することが必要である。

【0014】本発明における酸化処理は、一般的には、炭素質材料と酸を接触させた後、ろ過し、水洗あるいは溶剤で洗浄処理する。これにより炭素質材料中に酸素を付与することができると同時に、炭素質材料中に含有する活性化賦与に好ましくない無機成分の除去を行うことができる。

【0015】この酸化処理に使用される酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸、または、過酸化水素、オキソ酸等が挙げられる。これらのうち、硝酸、塩酸、硫酸およびギ酸、酢酸が好適である。これらの酸は通常水溶液として使用され、酸の濃度は、0.001~100wt%、好ましくは0.1~80wt%の範囲で使用される。また原料炭素質材料に対する該水溶液は、重量比で1~40倍、好ましくは2~20倍の範囲が使用される。

【0016】この薬品による酸化処理の処理温度は、一般的には50°C~200°C、好ましくは80~150°Cの範囲であり、処理時間は、通常10分~10時間、好ましくは30分~5時間の範囲である。なお、処理液濃度、処理液量、温度、及び時間の関係は、酸濃度が高いほど酸化温度及び酸化時間を緩和することができ処理液量も少なくすることができる。

【0017】また、本発明における酸化処理は、上記のような薬品による酸化以外に酸化性ガスを使用することもできる。酸化性ガスによる酸化処理の場合、使用される酸化性ガスとしては、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素、オゾン、二酸化窒素および二酸化硫黄などが挙げられる。一般的には、空気の使用が好ましい。これらの酸化性ガスは必要に応じて、燃焼ガスあるいは不活性ガスを混合して用いることも差し支えない。

【0018】上記の酸化性ガスによる酸化の場合には、処理温度は200°C~500°C、好ましくは250°C~350°Cの範囲であり、処理時間は10分~10時間、好ましくは30分~5時間である。

【0019】酸化処理後は、ろ過した後、洗浄、乾燥が行われる。この洗浄は水洗あるいは有機溶剤により行われる。有機溶剤としては一般にアルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類あるいはアミン類等が使用し得る。なお、場合によってはろ過後、必ずしも水または溶剤による洗浄、乾燥の工程を必要とすることなく、次の加熱処理工程に付することもできる。

【0020】本発明においては、酸化処理によって原料炭素質材料に付与される酸素含有量を4重量%以上、通常4~50重量%、好ましくは7~35重量%の範囲とすることが重要である。酸素含有量が上記範囲よりも低い場合は目的とする十分に高活性なものは得られない。また酸素含有量を上記の範囲を超える量含有させることは困難であり、また上記の範囲よりも高い酸素含有量としても格別活性の向上は認められないばかりか、粉化が進み強度が低下する危険性があり好ましくない。

【0021】上記の酸化処理により酸素を少なくとも4重量%含有した炭素質材料は、次いで酸化性ガス雰囲気下で加熱処理する。この加熱処理により活性化賦与が行われる。この加熱処理を行うに際して、昇温速度、加熱温度、および保持時間は、特に限定されないが、一般的には昇温速度は5~500°C/分、好ましくは10~400°C/分の範囲である。加熱温度は、500°C~1200°C、好ましくは700°C~1100°Cの範囲である。加熱温度が500°C以下では過酸化水素等のCOD源物質に対して高活性な炭素材料が得られず、逆に余りにも高温下での加熱処理は収率が低下し好ましくない。

【0022】また加熱処理の保持時間は、通常30分~5時間、好ましくは1~4時間の範囲である。加熱温度が高く、時間が長いほど高性能な炭素材料が得られるが上記範囲よりも高い温度、あるいは時間では収率が低下し、粉化も進み強度が低下するなど好ましくない。

【0023】酸化性ガスとしては、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素、オゾン、二酸化窒素および二酸化硫黄などが使用される。これらのガスは必要に応じて燃焼ガスあるいは不活性ガスを混合して用いることができる。酸化性ガスは、水蒸気、二酸化炭素、及びこれらのガスと燃焼ガスあるいは不活性ガスとの混合ガスの使用が好ましい。

【0024】本発明の方法において、加熱処理の工程はいずれの方法でも実施し得るが、被処理炭素質材料が均一に加熱される方式であることが好ましく、移動式、回転式、および流動式により、加熱方法は内熱式または外熱式で実施するのがよい。また、加熱処理工程は、バッチ式、連続式いずれの方式でも実施し得るが、特に被処理炭素質材料が流動性に富んでいる場合、操作が容易なことから連続式で実施することが実用的である。

【0025】このようにして得られる本発明の高性能な炭素材料は、比表面積1000~3000m<sup>2</sup>/gで、全細

孔容積0.7~2.4ml/g、平均細孔半径11~20 Åであり、COD源物質に対する極めて高い分解性能を有する。

【0026】本発明の方法より得られる炭素材料がCOD源物質に対して極めて高い分解性能を有する理由は定かではないが、酸素を含有する炭素質材料を水素の還元ガス雰囲気下で加熱処理（賦活処理）した場合にはCOD源物質に対して分解性能を有するものが得られないこと、また酸素を含有しない炭素質材料を酸化性ガス雰囲気下で加熱処理してもCOD源物質に対して分解性能を有するものが得られない等々のことから、おそらく酸素を含有した炭素質材料が酸化性ガス雰囲気下の加熱処理により活性点が形成され、また加熱処理時に起こる酸素の離脱が、炭素と酸化性ガスとの酸化反応を伴って起こり炭素材料中の不純物等が除去され、この過程で活性点が生成されるものと推察される。

【0027】また、本発明の方法において酸による酸化処理を行うことにより、炭素質材料に含有する不純物としての無機成分が除去されるので加熱処理で得られる高性能炭素材料は、そのまま高品質の製品とすることができる。製品の形状は、造粒して製品とすることも出来るが、本発明の方法では、原料の形状が維持されるので多くの場合、使用する原料の形状を選択することで製品の形状を任意に代えることができるため経済的である。

【0028】本発明の高性能炭素材料を分解触媒として使用するCOD源物質の分解には、例えば廃水中の過酸化水素の分解がある。過酸化水素の分解は、一般に過酸化水素を含有する水溶液、過酸化水素含有有機溶剤あるいは過酸化水素含有の酸および塩基溶液等を、本発明の炭素材料と接触させることによって行われるが、このような方法に限定されるものではなく、過酸化水素のミストあるいは蒸気の状態でも分解することができる。

【0029】また、本発明の高性能炭素材料を用いて被処理液中の過酸化水素を分解する場合、被処理液のpHおよび被処理液中の過酸化水素の濃度等は格別限定されず、広範囲の液性で実施することができる。本発明の高性能炭素材料を使用した過酸化水素の分解は、回分式、連続式いずれの方式でも実施でき、処理温度、処理時間等は、被処理液の種類により適宜選択できる。

【0030】本発明の高性能炭素材料はその他の用途としては、ヒドラジンの分解に高活性を示し、市販活性炭の数十倍の分解性能がある。その他の有機物質の分解も酸素発生剤存在下で高分解活性を示し、廃水中などのCODの低減化に有効である。

【0031】また、着色成分、COD源成分の吸着除去や、オゾンおよびNO<sub>x</sub>の分解、SO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等有害物質の吸着除去、溶存金属の吸着回収、メタンの吸着、ガソリン吸着用キャニスター、電気二重層型コンデンサー、電池の電極用、および、医薬用などに用いることができる。

## 【0032】

【実施例】次に本発明の方法を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、「%」は重量基準で表したものである。各炭素材料の物性は、N<sub>2</sub>ガス吸着法による吸着脱離等温線を求め、BET比表面積は、 $P/P_0 = 0.02 \sim 0.3$ の範囲でBETプロット（多点法）により求めた。（湯浅アイオニクス社製のオートソープ-6により測定）ミクロポアは半径10オングストローム以下の細孔、メソポアは、半径10~250オングストロームの細孔である。酸素の元素分析は、カルロエルバ社製EA1108装置で測定した。COD源物質分解性能の試験例として過酸化水素の分解能を測定した。

## 【0033】実施例1

酸素を4wt%含有する重質歴青系活性炭3gを石英反応管に仕込み、二酸化炭素気流中で昇温速度25°C/分で925°Cまで加熱し同温度で20分保持して賦活を行い高性能炭素材料を得た。得られた炭素材料の物性は、比表面積1029m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.7ml/g、平均細孔半径14Åである。

【0034】この高性能炭素材料の過酸化水素分解活性を次の方法で調べた。200ml容積のビーカーにpH2の過酸化水素水溶液4000ppmを採り、攪拌しながら上記の高性能炭素材料185ppmを添加し、分解試験を行った。その結果、過酸化水素分解率は15分経過後62%で、40分経過後100%分解した。

## 【0035】実施例2

冷却管付200ml容の三角フラスコに61wt% HNO<sub>3</sub>水溶液を50g仕込み、その中に原料として4~8メッシュ通過の大きさの市販の植物系活性炭（酸素含有量1wt%、無機成分含有量5wt%）10gを投入し温度100°Cで5時間攪拌処理し酸化した。ろ過後イオン交換水100mlで3回洗浄した後、真空乾燥器で1mmHg下、110°C、2時間乾燥した。この酸化処理による酸素含有量は、26wt%であった。

【0036】この生成物3gを石英反応管に仕込み二酸化炭素気流中で昇温速度25°C/分で1000°Cまで加熱し同温度で90分保持して賦活を行い高性能炭素材料を得た。得られた炭素材料の無機成分含有量は僅かに1wt%であった。この高性能炭素材料の物性は、比表面積2963m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.8ml/g、平均細孔半径12Åである。この炭素材料による過酸化水素の分解試験結果は、実施例1におけると同様に行い、7.5分で98%が分解し、10分で100%分解した。

## 【0037】実施例3

実施例2に用いたと同様な市販の原料炭素質材料の酸化処理を、硝酸に代えて、硫酸、塩酸、リン酸、ギ酸および酢酸を用いて実施する以外は実施例2と同様に行った。得られた高性能炭素材料の物性および過酸化水素の分解性能を以下に示す。

## 【0038】

【表1】

酸の種類	61%硫酸	36%塩酸	61%リン酸	61% ギ酸	61%酢酸
酸化処理後の					
酸素含有量	26	7	18	11	10
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	2933	2379	2921	2636	2529
全細孔容積(ml/g)	1.6	2.0	2.4	1.5	1.4
平均細孔半径 (Å)	11	17	16	11	11
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 分解率 (%)	80	56	70	61	60
(15 分経過後)					

## 【0039】実施例4

実施例1に用いたと同様な市販の原料炭素材料を空気で温度350°Cで4時間酸化処理を行うこと以外は実施例1と同様にして行い高性能炭素材料を得た。この酸化処理による酸素含有量は、1.7wt%であった。得られた高性能炭素材料の物性は、比表面積2000m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.2ml/g、平均細孔半径20Åである。実施例1と同様に過酸化水素の分解試験を行い、7.5分経過後の過酸化水素分解率は70%で、30分経過後の分解率は100%であった。

## 【0040】比較例1

実施例2に用いた市販活性炭を酸化処理を行うことなく加熱処理を実施例2と同様にして行い炭素材料を得た。この炭素材料中の無機成分の含有量は4wt%であった。また得られた炭素材料の物性は、比表面積1721m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.9ml/g、平均細孔半径11Åである。過酸化水素の分解試験を実施例1と同様に行った。15分経過後の分解率は3%であり、40分経過後も分解率は僅かに10%であった。

## 【0041】比較例2

実施例2の酸化処理を、温度25°Cで実施すること以外は実施例2と同様にして行い炭素材料を得た。得られた炭素材料中の無機成分含有量は1wt%であった。また炭素材料の物性は、比表面積3005m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.8ml/g、平均細孔半径12Åである。過酸化水素の

10 分解試験を行った結果、分解率は15分経過後3%で、40分経過後でも僅かに10%であった。

## 【0042】比較例3

加熱処理を水素ガスで行うこと以外は実施例2と同様にして行い炭素材料を得た。得られた炭素材料の過酸化水素分解試験の結果は、15分経過後分解率は2%であり、40分経過後も僅かに10%であった。なお、この炭素材料の物性は、比表面積695m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.51ml/g、平均細孔半径14.7Åである。

20 【0043】以上の如く、実施例と比較例の結果から、酸素を少なくとも4wt%含有する炭素質材料を、加熱処理(賦活)することにより高性能炭素材料が得られることが明かである。

## 【0044】

【発明の効果】本発明の高性能炭素材料は、広範囲の液性(pH領域)で、長期間にわたってCOD源物質に対して極めて高活性な分解性能を有するので、COD源物質となる無機物質および有機物質の分解触媒として有用である。例えば大量の過酸化水素含有液、あるいは高濃度の過酸化水素含有液の処理を短時間で処理することができる。さらに、製造時の酸化処理工程において炭素材料中の不純物としての無機成分が除去され高品質の炭素材料が得られ、二次公害を全く発生させないで利用できる。また、原料が広範に大量に入手可能で製造方法が極めて容易なため工業的に有利である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年8月16日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、COD源物質に対して高い分解能を有し、高比表面積を有する高性能な炭素材料の製造方法に関する。本発明の炭素材料は、COD源物質に対して高い分解能を有し、例えば過酸化水素、ヒドラジン等の無機物質または排水中に含有する有機物質に対して極めて優れた分解活性を有することからこれら

COD源物質の分解触媒として有用なものである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】例えば、過酸化水素、ヒドラジン等の無機物質あるいは有機物質を含有する廃液をそのまま排出した場合COD源となるばかりでなく、廃液処理時、生物活性汚泥処理装置に混入した場合、過酸化水素含有排水の場合は分解にともなって発生する酸素ガスが懸濁物を浮上させ、処理水の水質悪化の原因となるなど種々のトラブルの原因となる。そこで、これらの廃液は、予め分

解処理して排出する必要がある、その分解方法として活性炭を利用する方法がある。